

УДК 541.64:535.135

ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ТЕЧЕНИЯ СМЕСЕЙ ПОЛИ-4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1 С ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ПОЛИМЕРОМ ЧЕРЕЗ ЦИЛИНДРИЧЕСКИЕ КАПИЛЛЯРЫ И ВОЛОКНИСТЫЕ СРЕДЫ¹

© 1998 г. В. Е. Древаль*, Ф. Н. Хайретдинов**, М. Л. Кербер**, В. Г. Куличихин*

* Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 27.11.97 г.
Принята в печать 15.01.98 г.

На примере модельных смесей поли-4-метилпентена-1 и ЖК-сополиэфира оксибензойной кислоты и ПЭТФ проведено сравнительное исследование особенностей их течения через цилиндрические капилляры и волокнистые материалы. Добавление к поли-4-метилпентену-1 ЖК-сополиэфира приводит к значительному снижению вязкости. Изучение течения смесей через капилляры разного радиуса показывает, что этот эффект является следствием скольжения смеси вдоль стенок капилляра и в объеме на границе раздела фаз. Увеличение содержания ЖК-сополиэфира в смеси значительно ускоряет пропитку волокнистого нетканого материала, что облегчает формование волокнистых полимерных композитов. Скорость течения смесей полимеров через волокнистый материал может быть с хорошим приближением описана исходя из вязкостных характеристик смеси. При этом волокнистый материал представляется как система эквивалентных капилляров, а в качестве основных характеристик материала используют понятия о его пористости и проницаемости. Установлено, что добавление даже небольших количеств ЖК-сополиэфира к поли-4-метилпентену-1 (в качестве связующего) приводит к улучшению ряда механических характеристик волокнистых композитов.

Добавление к термопластам термотропных ЖК-полимеров в ряде случаев снижает вязкость термопластов, облегчая их переработку, а также улучшает механические свойства полученных материалов [1]. Весьма перспективными являются композиты на основе высокомодульных теплостойких волокнистых материалов и термопластичных связующих. Однако их формование затрудняется из-за высокой вязкости связующего. Поэтому представляет интерес попытка облегчить процесс пропитки путем добавки к связующему полимерного ЖК-компонента. Можно ожидать, что при этом также улучшатся механические характеристики полученного композита.

Ранее [2] нами были изучены реологические закономерности пропитки волокнистых материалов ЖК-полимерами. Настоящая работа посвящена сравнительному исследованию течения рас-

плавов смесей термопластов с ЖК-полимерами через цилиндрические капилляры и волокнистые материалы.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве термопласта использовали поли-4-метилпентен-1 (ПМП) марки RT-18 фирмы "Mitsui Petrochemical Industries" (Япония) с индексом расплава 2.6 и $T_{пл} = 235\text{--}240^{\circ}\text{C}$. В качестве ЖК-полимера использовали сополиэфир² *n*-оксибензойной кислоты и ПЭТФ (СПЭ) с соотношением компонентов 60 : 40 мол. % и удельной вязкостью 0.5%-ного раствора в смеси трифтормукусной кислоты и хлороформа (60 : 40), равной 0.24. СПЭ размягчается при 200–220°С, а выше 250°С образует гомогенную (без примесей кристаллитов)

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-08482).

² СПЭ был получен Б.Х. Стрельцом (НИИХимволокно, Санкт-Петербург).

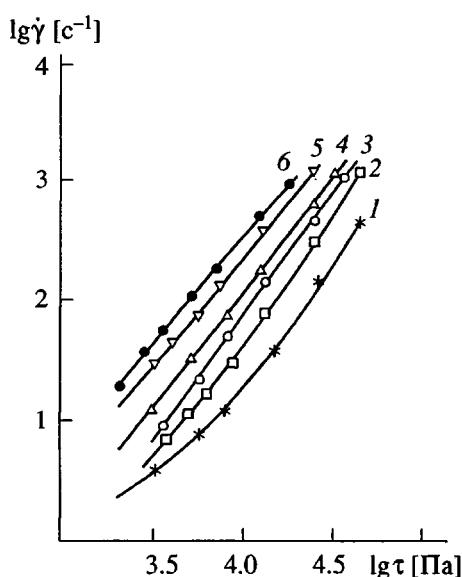


Рис. 1. Кривые течения смесей ПМП с СПЭ при 270°C через капилляр с диаметром 0.92 мм. Концентрация СПЭ в смеси $\omega_2 = 0$ (1), 10 (2), 20 (3), 50 (4), 75 (5), 100% (6).

ЖК-фазу [3]. Исследования проводили при 250–270°C.

Перед испытанием СПЭ сушили при 130–140°C в течение 4 ч при атмосферном давлении. Исследовали смеси с массовой долей СПЭ ω_2 , равной 0, 0.1, 0.2, 0.5, 0.75 и 1.0. Смеси готовили предварительным смешением гранул исходных компонентов с последующим многократным пропусканием расплава через капилляр микровискозиметра. Предварительные исследования показали, что при таком методе смешения достигаются воспроизводимые результаты.

В качестве волокнистого материала применяли нетканый иглопробивной материал, содержащий беспорядочно перепутанные волокна терлона (поли-*n*-фенилентерефталамида). Во избежание изменения свойств волокнистого материала в процессе пропитки, его структуру предварительно фиксировали путем прогревания в течение 20 мин при температуре опыта под максимальным давлением, использованном при пропитке. Материал с фиксированной структурой характеризовали пористостью $\varepsilon = 1 - M\rho/V_0$ (M – масса, ρ – плотность, V_0 – объем образца) и проницаемостью K . Последнюю находили из опытов по течению через волокнистый материал ньютоновской жидкости (олигомерного полибутиадиена) и рассчитывали по уравнению Дарси [4–6]. Значения ε и K для

использованного волокнистого материала были равны 0.7 и $2.5 \times 10^{-11} \text{ м}^2$ соответственно.

Течение через цилиндрические каналы изучали на капиллярном микровискозиметре МВ-3 с внутренним диаметром резервуара 10 мм [2]. Использовали капилляры с диаметром от 0.62 до 2.14 мм и отношением длины капилляра к диаметру от 5 до 20. Результаты опытов обрабатывали по общепринятой методике [7].

Течение полимерных смесей через волокнистый материал проводили также с помощью МВ-3 путем замены капилляра на специальное приспособление, содержащее образец волокнистого материала. При этом измеряли объемный расход расплава, протекающего через материал под заданным давлением [2]. Физико-механические испытания при одноосном растяжении проводили на разрывной машине “Zwick” (Германия), а при трехточечном изгибе – на машине типа “Instron”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При изучении течения ПМП, СПЭ и их смесей через капилляры разной длины при 250–280°C было установлено, что полученные результаты практически не зависят от длины капилляра, т.е. входовые эффекты в данном случае не играют существенной роли. Это свидетельствует, по-видимому, о незначительности эластичности исследованных систем в изученном интервале напряжений сдвига τ и скоростей сдвига $\dot{\gamma}$.

На рис. 1 в качестве примера приведены кривые течения, полученные при 270°C с использованием капилляра диаметром 0.92 мм. Аналогичный вид имели кривые течения и при других температурах, а также в случае капилляров других размеров. Видно, что при $\tau > 5 \times 10^3 \text{ Па}$ все исследованные системы ведут себя как жидкости, течение которых подчиняется степенному закону $\tau = B\dot{\gamma}^n$ с близкими значениями показателя степени $n \approx 0.5–0.6$. Однако в области меньших напряжений сдвига поведение исследованных полимеров значительно отличается. При этом тангенс угла наклона кривых течения ПМП приближается к единице, т.е. прослеживается тенденция перехода к ньютоновскому течению. Напротив, наклон кривых течения СПЭ возрастает, и полимер ведет себя как вязкопластичная среда, проявляющая тенденцию к достижению предела текучести. Тенденция к вязкопластическому течению смесей при изученных τ не наблюдается.

На рис. 2 приведены зависимости вязкости от состава смеси при разных температурах и напряжениях сдвига. Видно, что происходит значительное снижение вязкости при добавлении к ПМП уже небольших количеств СПЭ. Этот эффект практически не зависит от температуры и усиливается с увеличением τ . Так, при $\lg \tau = 3.6$ и разных температурах при добавлении 10% СПЭ вязкость смеси снижается в 1.6 раза, а при увеличении $\lg \tau$ до 4.4 она падает в 2.5 раза по сравнению с вязкостью ПМП. В целом добавление СПЭ приводит к нелинейному снижению $\lg \eta$, причем наблюдается отрицательное отклонение от правила логарифмической аддитивности вязкости [8, 9].

Концентрационной зависимости вязкости смесей полимеров посвящена обширная литература [8–11]. При этом рассматривают смеси обычных полимеров, и смеси термопластов с ЖК-полимерами. Отклонения от правила логарифмической аддитивности вязкости рассматриваются как с позиций взаимодействия компонентов на границе раздела фаз, так и исходя из особенностей морфологии смеси и предположения о скольжении по межфазным границам. Для выяснения причин изменения вязкости исследуемых смесей в зависимости от состава изучали течение смесей через капилляры разного диаметра, изменявшегося в 3.5 раза, но при постоянном отношении длины к диаметру, равным 20. Исходя из экспериментальных возможностей, исследования проводили лишь при 250°C.

Было найдено, что кривые течения всех систем (за исключением ПМП) зависят от диаметра капилляра, сдвигаясь в область больших $\dot{\gamma}$ с уменьшением диаметра капилляра. Формально это эквивалентно падению вязкости. Сказанное иллюстрируется данными для СПЭ (рис. 3).

Изучению течения ЖК-полимеров, главным образом сополимеров типа "Vectra" на основе *n*-оксибензойной и оксинафтойной кислот, через каналы разного диаметра посвящено ряд работ [12, 13]. При этом обнаружен как рост, так и независимость или падение вязкости с изменением диаметра капилляра.

Что касается СПЭ, то такое поведение может быть обусловлено возрастанием ориентации макромолекул по мере повышения отношения D/d , где D – диаметр резервуара вискозиметра, а d – диаметр капилляра. Другими словами этот эффект связан с увеличением анизотропии вязкости [1], присущей ЖК-полимерам. Если же условно принять, что мы имеем дело с изотропной средой, то формально ускорение течения СПЭ с уменьшением диаметра капилляра может быть представлено

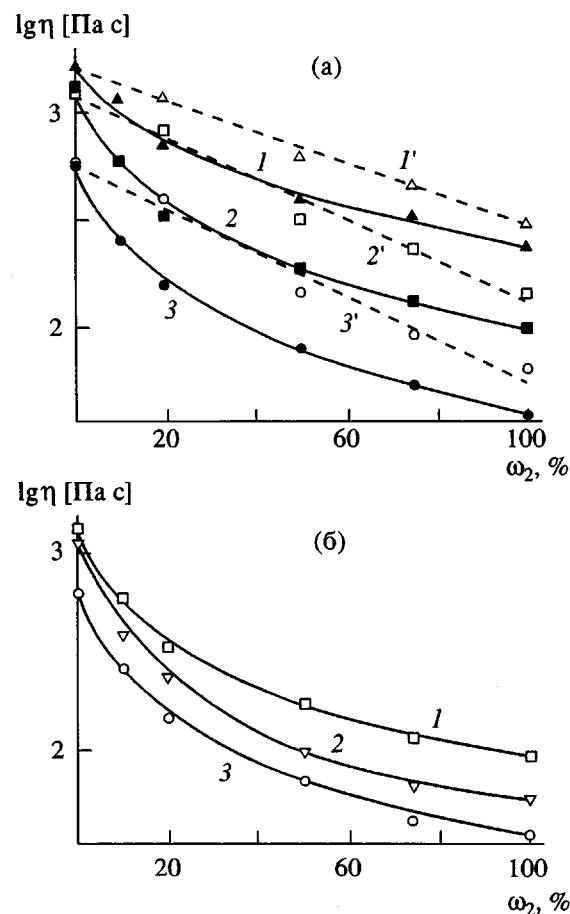


Рис. 2. Зависимость вязкости от концентрации СПЭ в смеси при 250 (а) и 270°C (б). $\lg \tau = 3.6$ (1, 1'), 4.0 (2, 2') и 4.4 (3, 3'). Кривые 1', 2', 3' и 4' – вязкость, пересчитанная с учетом эффекта скольжения.

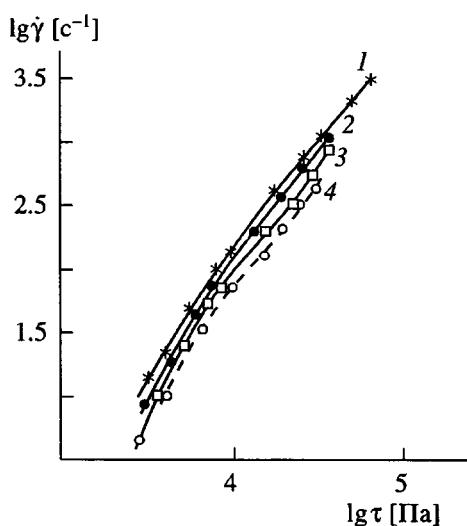


Рис. 3. Кривые течения СПЭ через капилляры диаметра $d = 0.62$ (1), 0.92 (2) и 2.14 мм (3). $l/d = 20$. 4 – "истинная" кривая течения, полученная после учета эффекта скольжения.

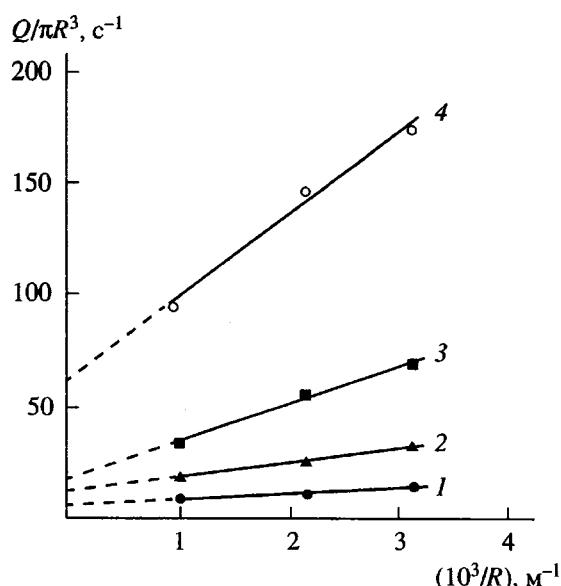


Рис. 4. Зависимость $Q/\pi R^3$ от $1/R$ для смеси с $\omega_2 = 0.75$ СПЭ. $\lg \tau = 32.6$ (1), 4.0 (2), 4.2 (3) и 4.4 (4). $T = 250^\circ\text{C}$.

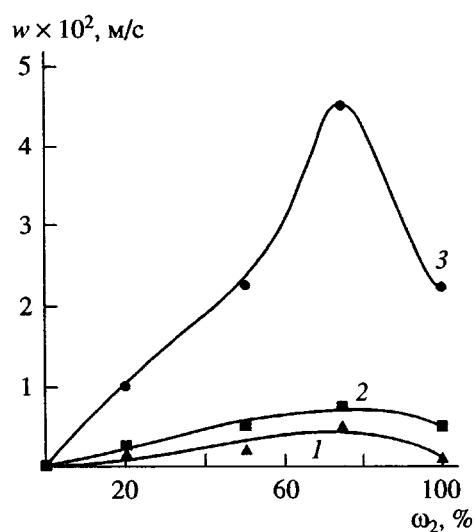


Рис. 5. Зависимость скорости скольжения от концентрации смеси. $\lg \tau = 3.6$ (1), 4.0 (2), 4.4 (3). $T = 250^\circ\text{C}$.

как частичное скольжение полимера вдоль стенок канала. Это предположение более правдоподобно для гетерогенных смесей СПЭ с ПМП, поскольку, во-первых, известен эффект миграции ЖК-компонентов на периферию потока [10] и, во-вторых, весьма вероятно частичное скольжение по межфазным границам. Для смесей также наблюдается зависимость эффективной скорости сдвига от диаметра капилляра.

Для оценки эффективной скорости скольжения w использовали феноменологический подход Муни [7], согласно которому

$$Q/\pi R^3 = (\dot{\gamma}_0)_n + w/R, \quad (1)$$

где Q – наблюдаемый объемный расход, R – радиус капилляра, $(\dot{\gamma}_0)_n$ – истинная средняя скорость сдвига. В качестве примера рис. 4 демонстрирует зависимость $Q/\pi R^3$ от $1/R$ для СПЭ и смеси, содержащей 75% СПЭ. Подобные линейные зависимости наблюдали и для других систем. Значения w резко возрастают с увеличением напряжения сдвига и меняются в зависимости от содержания СПЭ в смеси по кривой с максимумом при 75% СПЭ (рис. 5).

На рис. 3 нанесена “истинная” кривая течения СПЭ, а на рис. 2а приведены зависимости “истинной” вязкости смесей от их состава. Видно, что наблюдается линейное или близкое к этому снижение $\lg \eta$ с изменением состава смеси, т.е. соблюдается простое правило логарифмической аддитивности вязкости [8, 9].

Электронно-микроскопические снимки поперечного сечения экструдатов показали, что в случае исследованных смесей СПЭ образует тонкую оболочку на поверхности экструдата. Наличие такой оболочки должно приводить к увеличению объемного расхода в пристенных слоях потока или, формально, к скольжению смеси вдоль стенок капилляра. Помимо этого экструдаты содержат тонкие (толщиной 10–40 мкм) волокна либо СПЭ, либо ПМП (в зависимости от концентрации смеси). По-видимому, на границе раздела этих двух несовместимых полимеров также возникает скольжение, роль которого тем больше, чем больше площадь границы раздела. Именно этим объясняется экстремальное изменение w (рис. 5) в зависимости от концентрации смеси. Максимум на рис. 5, отвечающий $\omega_2 = 0.66$, соответствует, очевидно, инверсии фаз. Иными словами, ситуация оказывается различной в зависимости от того, является ли дисперсной фазой СПЭ или ПМП.

При рассмотрении течения смесей ПМП с СПЭ через волокнистый (морфологически пористый) материал исходили из распространенной модели фильтрации, согласно которой течение жидкости через пористую среду моделируется ее течением через совокупность эквивалентных капилляров с длиной, равной толщине образца пористой среды [2, 4–6]. Была изучена зависимость средней линейной скорости протекания (скорости пропитки) $v = Q/S$, где Q – объемный расход

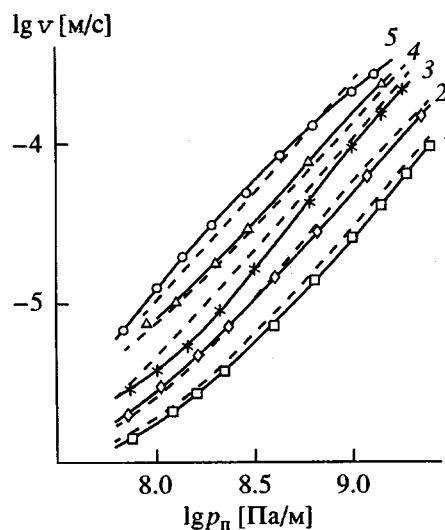


Рис. 6. Зависимость скорости протекания смесей от приведенного давления при 270°C. Концентрация СПЭ $\omega_2 = 0$ (1), 20 (2), 50 (3), 75 (4) и 100% (5). Штриховые кривые – расчетные зависимости $\lg v - \lg p_n$.

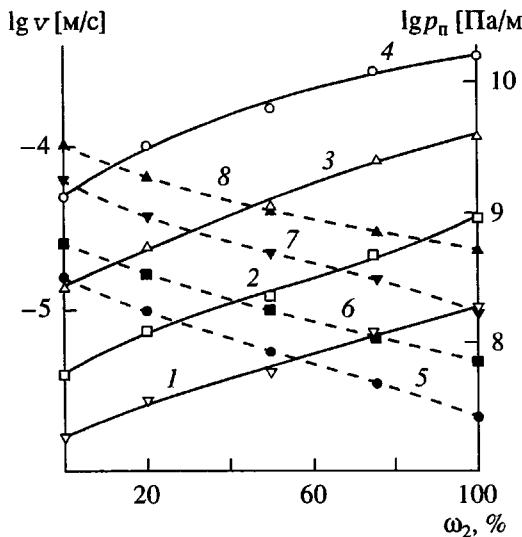


Рис. 7. Зависимость скорости протекания при $\lg p_n = 8$ (1), 8.4 (2), 8.8 (3), 9.2 (4) и приведенное давление при $\lg v = -5.2$ (5), -4.8 (6), -4.4 (7), -4.0 (8) от состава смеси. $T = 270^\circ\text{C}$.

и S – поперечное сечение образца волокнистого материала, от приведенного давления $p_n = p/l$, где p – приложенное к полимерному расплаву давление, l – толщина образца волокнистого материала. Течение через волокнистый материал исследовали при 270°C.

Из рис. 6 видно, что зависимости $\lg v - \lg p_n$ качественно подобны кривым течения изученных смесей полимеров. При этом в области $\lg p_n < 8.4$ происходит ослабление зависимости $\lg v$ от $\lg p_n$ для ПМП и его смесей и ее усиление в случае СПЭ. Такое поведение СПЭ обусловлено приближением напряжения сдвига, действующего в пространстве между волокнами, к пределу текучести полимера [2, 14].

Рисунок 7 показывает, как меняются скорость протекания и приведенное давление в зависимости от состава смеси. Видно, что скорость протекания значительно возрастает с увеличением содержания СПЭ в смеси. Этот эффект проявляется сильнее в начальной области составов и при более высоких p_n . Например, давление 20% СПЭ к ПМП увеличивает скорость протекания при $\lg p_n = 8.0$ в 1.6 раза, а при $\lg p_n = 9.2$ – в 3 раза. Повышение содержания

СПЭ снижает сопротивление течению, уменьшая приложенное давление, необходимое для поддержания заданной скорости пропитки.

Представляет интерес количественное описание зависимости $\lg v - \lg p_n$, исходя из кривых течения исследуемых смесей и таких характеристик волокнистых материалов, как проницаемость K и пористость ε . С этой целью в качестве первого приближения использовали метод, изложенный в работах [15–17] для течения через пористые среды неупругих степенных жидкостей. Согласно этому методу, зависимость между v и p_n представляется в виде модифицированного закона Дарси

$$p_n = Hv^n/K, \quad (2)$$

где H – фактор, учитывающий неニュтонаовский характер течения жидкости через пористую среду, причем

$$H = 12/B(9 + 3/n)^n (150K\varepsilon)^{(1-n)/2} \quad (3)$$

(B и n – параметры степенного закона).

Очевидно, для применения уравнения (2) к данным по $v(p_n)$ необходимо использовать результаты исследования капиллярного течения изучаемых систем в области напряжений сдвига, близких к соответствующим величинам $\tau_s = p_n R_s/2$ в эквивалентных капиллярах с радиусом $R_s = 2(2K/\varepsilon)^{0.5}$

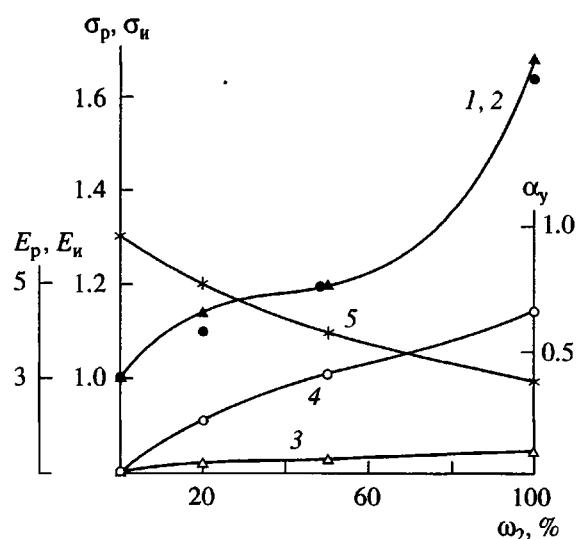


Рис. 8. Зависимость относительных механических характеристик композитов σ_u (1), σ_p (2), E_u (3), E_p (4) и α_y (5) от состава смеси.

[15]. Если зависимость $\lg \dot{\gamma} - \lg \tau$ нелинейна, то ее описывали несколькими линейными отрезками со своими значениями B и n .

На рис. 6 штриховыми линиями нанесены расчетные зависимости $\lg v - \lg p_n$ с использованием результатов, представленных на рис. 1. Видно, что экспериментальные и расчетные значения v различаются для исследованных систем не более, чем на 30%. Иными словами, уравнение (2) позволяет с достаточно хорошим приближением прогнозировать протекание ПМП и его смесей с СПЭ через волокнистый материал. Заметим, что хотя эффекты скольжения при 270°C непосредственно не были исследованы, однако по аналогии с данными по течению через капилляры при 250°C можно полагать, что их роль в области $\tau = 10^3 - 10^4$ Па невелика. Это и позволило рассчитать зависимость $\lg v - \lg p_n$ по кривым рис. 1, полученным при течении через конкретный капилляр диаметром 0.92 мм.

В результате пропитки волокнистого материала смесями ПМП + СПЭ были получены образцы композитов. Рис. 8 демонстрирует их механические характеристики в зависимости от содержания в использованной для пропитки полимерной смеси СПЭ. При этом величины прочности при разрыве σ_p и изгибе σ_u , модуля упругости при разрыве E_p и изгибе E_u , а также ударной вязкости α_y , пронормированы по соответствующим значениям для чистого ПМП. Видно, что прочностные и упругие характеристики композитов повышаются при переходе от ПМП к СПЭ. При этом значения σ_p и σ_u практически совпадают друг с другом

и увеличиваются на 15% при добавлении 20% СПЭ к ПМП. Более сильное изменение наблюдается для E_p , который при том же содержании СПЭ увеличивается в 2 раза, тогда как E_u растет лишь на 15%. Все эти значения носят предварительный характер и, вероятно, могут быть повышенны при выборе оптимальных условий получения композитов. Единственной характеристикой, которая снижается с ростом содержания СПЭ в смеси, является ударная вязкость, которая уменьшается на 20% при переходе к композиции с $\omega_2 = 0.2$. В целом данные рис. 8 демонстрируют возможность улучшения большинства механических свойств композита при добавлении к связующему ЖК-компоненту.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куличихин В.Г., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 3.
2. Древаль В.Е., Хайретдинов Ф.Н., Литвинов И.А., Кербер М.Л., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 1. С. 79.
3. Kulichikhin V.G., Shumskii V.P., Semakov A.V. Rheology and Processing of Liquid Crystal Polymers / Ed. by Acierno D., Collyer A.A. London: Chapman and Hall, 1996. Ch. 5.
4. Коллинс Р. Течение жидкостей через пористые материалы. М.: Мир, 1964.
5. Бернардинер М.Г., Ентов В.М. Гидродинамическая теория фильтрации аномальных жидкостей. М.: Наука, 1975.
6. Матвеев В.С., Оприщ О.В. Фильтрация вязких растворов полимеров. М.: Химия, 1989.
7. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
8. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
9. Utracki L.A., Fovis B.D. // Handbook of Polymer Science and Technology / Ed. by Cheremisinoff N.P. V. 4. New York; Basel: Marsel Dekker, 1989.
10. Куличихин В.Г., Васильева О.В., Литвинов И.А., Парсамян И.Л., Платэ Н.А. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 5. С. 1164.
11. Collyer A.A. Rheology and Processing of Liquid Crystalline Polymers / Ed. by Acierno D., Collyer A.A. London: Chapman and Hall, 1996. Ch. 6.
12. Wissbrun K.F. // J. Rheology. 1993. V. 37. № 5. P. 777.
13. Cogswell F.N., Wissbrun K.F. Rheology and Processing of Liquid Crystalline Polymers / Ed. by Acierno D., Collyer A.A. London: Chapman and Hall, 1996. Ch. 4.

14. Котомин С.В., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 12. С. 2079.
15. Edle D.N., Gooding C.H. // Ind. Chem. Process Des. Dev. 1985. V. 24. № 1. P. 8.
16. Marshall R.J., Metzner A.V. // Ind. Eng. Fundamen. 1967. V. 6. № 3. P. 393.
17. Savings J.G. // Ind. Eng. Chem. 1969. V. 61. № 10. P. 18.

Specific Features of Rheological Properties and Flow of Poly-4-methylpentene-1 Blends with a Liquid Crystal Polymer through Cylindrical Capillaries and Fibrous Media

V. E. Dreval^{*}, F. N. Khairetdinov^{**}, M. L. Kerber^{**}, and V. G. Kulichikhin^{*}

** Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

*** Mendeleev University of Chemical Technology,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia*

Abstract—Using blends of poly-4-methylpentene-1 and the liquid crystal copolyester of hydroxybenzoic acid with PET as a model, a comparative study of the specific features of their flow through cylindrical capillaries and fibrous materials was performed. Addition of the LC copolyester to poly-4-methylpentene-1 considerably decreases the viscosity. Examination of flow of the blends through capillaries of different radii showed that this effect is due to slipping of the blend along the capillary walls and in the bulk at the interface. An increase in amount of the LC copolyester in the blend considerably accelerates impregnation of a nonwoven fabric, thus facilitating the forming of polymer fiber composites. The flow velocity of polymer blends through a fibrous material can be described, in a good approximation, in terms of viscosity characteristics of a blend. In this case, a fibrous material is represented as a system of equivalent capillaries, and such quantities as porosity and permeability are used as basic characteristics of the material. The addition of even small amounts of the LC copolyester to poly-4-methylpentene-1 (as a binder) was found to enhance some mechanical properties of fiber composites.